

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **53-013906**

(43)Date of publication of application : **08.02.1978**

(51)Int.Cl.

G11B 5/70

G11B 5/70

H01F 1/113

(21)Application number : **51-088539**

(71)Applicant : **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(22)Date of filing : **23.07.1976**

(72)Inventor : **OGAWA HIROSHI
AONUMA MASASHI
TAMAI YASUO**

(54) MAGNETIC RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the residual magnetic flux density, improve the hourly stability, reduce the demagnetizing factor, better the dispersive power of ferromagnetic metal powder and boost the video output by jointly using fine powder of specific ferromagnetic alloy and binder resin.



1000円

優先権主張
スイス国 1974年12月17日 第16810/74号



3,000円
(4,000円) 特許庁長官 殿

特 許 願 (3)

昭和50年12月17日

1. 発明の名称
アゾメチン-金属錯体
着色高分子有機材料

2. 発明者
住所 スイス国 4106 テルビル イム・グイルツケル 19
氏名 フランシヨイス レ エブラツテニア (ほか1名)

3. 特許出人
住所 スイス国 バーゼル市 クリベックストラーセ 141
名称 テバ・ガイギー アクチエンゲゼルシャフト
代表者 アンドレ ヘーン
同 アーノルド サイラー
国籍 スイス国

4. 代理人
住所 東京都千代田区神田駿河台1の6
主幹の友ビル 電話(291)9721-3
氏名 (6271) 専 優 美 (ほか1名)

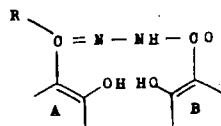
明 細 書

1. 発明の名称

着色高分子有機材料

2. 特許請求の範囲

次式 I :



(I)

(式中、A 及び B は同素環式又は複素環式芳香族残基を表わし、しかしその際 A 及び B のうちの唯一がベンゼン環であり、R は水素原子、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基又はアリール残基を表わす) で表わされるアゾメチンと、遷移金属の錯形成金属 2 価陽イオン、すなわち亜鉛イオン又はカドミウムイオン等との 1 : 1 - 金属錯体を顔料として含有することを特徴とする着色高分子有機材料。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアゾメチン-金属 1 : 1 錯体を顔料

⑨ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-88539

⑬公開日 昭51.(1976) 8. 3

⑭特願昭 50-151176

⑮出願日 昭50.(1975)12.17

審査請求 未請求 (全8頁)

庁内整理番号

7202 48
7438 48
6258 47.

⑤日本分類

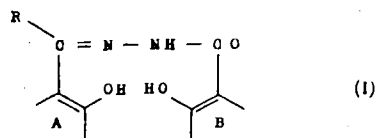
250A242
250C121.11
23A0

⑤Int.Cl²

C08K 5/22
C08K 5/34
C09L 27/06
C09B 55/00

とする新規の価値ある着色高分子有機材料に関する。

本発明によるアゾメチン-金属 1 : 1 錯体は次式 I :



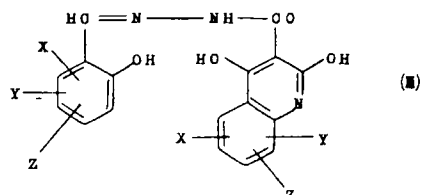
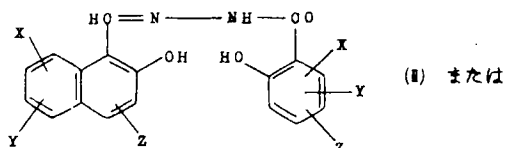
(I)

(式中、A 及び B は同素環式又は複素環式芳香族残基を表わし、しかしその際 A 及び B のうちの一つがベンゼン環であり、R は水素原子、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基又はアリール残基を表わす) で表わされるアゾメチンを、亜鉛イオン又はカドミウムイオン等の 2 価遷移金属陽イオンを放つ化合物と錯形成させることによつて得られる。

特に興味あるものは式 I において R が水素原子又はメチル基を表わし、A 又は B がベンゼン残基を、そして A 又は B がナフタレン、ピリジン、ピリミジン、ピラゾール、キノリン、イソ

キノリン又はクマリン残基を表わし、その際 A 及び B 基はハロゲン原子、水酸基、アルキル、アリール、アルコキシ、ニトロ、シアノ、フェニルアゾ、カルボキシ、アルコキシカルボニル又はカルバモイル基で置換され得るようなアゾメチンと、亜鉛、コバルト、ニッケル又は銅の 2 価イオンの錯形成イオンとの 1 : 1 - 金属錯体である。

特に価値あるものは次式 (II) 又は (III) :



で表わされる。- ヒドロキシカルボン酸とを反応させることによつて得られる。

使用される式 IV で表わされる。- ヒドロキシ化合物の例を次に記す。

サリチルアルデヒド

4 - クロロ - 2 - ヒドロキシベンズアルデヒド

5 - クロロ - 2 - ヒドロキシベンズアルデヒド

3 - ニトロ - 2 - ヒドロキシベンズアルデヒド

5 - ニトロ - 2 - ヒドロキシベンズアルデヒド

3, 5 - ジクロロ - 2 - ヒドロキシベンズアルデヒド

3, 5 - ジブromo - 2 - ヒドロキシベンズアルデヒド

5 - フェニルアゾ - 2 - ヒドロキシベンズアルデヒド

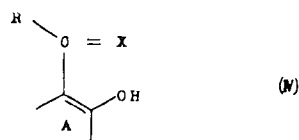
5 - (2' - クロロ - フェニルアゾ) - 2 - ヒドロキシベンズアルデヒド

5 - (2', 5' - ジクロロ - フェニルアゾ) - 2 - ヒドロキシベンズアルデヒド

5 - (2' - メチル - フェニルアゾ) - 2 - ヒド

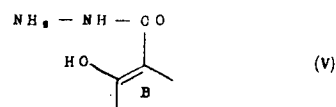
(式中、X、Y 及び Z は水素原子、塩素原子又は臭素原子、水酸基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル又はアルコキシ基、ニトロ又はシアノ基、カルボキシ又はカルバモイル基、炭素原子数 2 ないし 12 のアルコキシカルボニル、アルキル又はアリールカルバモイル基を表わす。) で表わされるアゾメチンの 1 : 1 - 銅 (II) - 錯体である。

出発物質として使用される式 I で表わされるアゾメチンは次式 IV :



(式中、X は、O 又は NR₁ を表わし、R₁ はアルキル又はアリール基を表わす) で表わされる。

- ヒドロキシ化合物と次式 V :



ロキシベンズアルデヒド

5 - (2' - メトキシ - フェニルアゾ) - 2 - ヒドロキシベンズアルデヒド

5 - (2' - メトキシ - 4' - ニトロ - フェニルアゾ) - 2 - ヒドロキシベンズアルデヒド

5 - (2' - メトキシ - 5' - カルバモイル - フェニルアゾ) - 2 - ヒドロキシベンズアルデヒド

2 - ヒドロキシナフトアルデヒド

6 - ブロモ - 2 - ヒドロキシナフトアルデヒド

5 - ニトロ - 2 - ヒドロキシナフトアルデヒド

2 - ヒドロキシ - 3 - カルボキシ - ナフトアルデヒド

2 - ヒドロキシ - 3 - メトキシカルボニル - ナフトアルデヒド

2 - ヒドロキシ - 3 - フェニルカルバモイル - ナフトアルデヒド

2 - ヒドロキシ - 3 - (4' - クロロフェニルカルバモイル) - ナフトアルデヒド

2 - ヒドロキシ - 3 - (4' - クロロ - 2' - メチ

ルフェニルカルバモイル)-ナフトアルデヒド
 2-ヒドロキシ-3-(2',5'-ジメトキシ-3'-クロロ-フェニルカルバモイル)-ナフトアルデヒド
 2-ヒドロキシ-6-プロモ-3-カルボキシナフトアルデヒド
 2,6-ジヒドロキシ-4-メチル-5-シアノ-3-ビリジナルデヒド
 2,6-ジヒドロキシ-4-メチル-5-カルバモイル-3-ビリジナルデヒド
 2,4-ジヒドロキシ-3-キノリンアルデヒド
 5-クロロ-2,4-ジヒドロキシ-3-キノリンアルデヒド
 6-クロロ-2,4-ジヒドロキシ-3-キノリンアルデヒド
 7-クロロ-2,4-ジヒドロキシ-3-キノリンアルデヒド
 8-クロロ-2,4-ジヒドロキシ-3-キノリンアルデヒド
 6,8-ジクロロ-2,4-ジヒドロキシ-3

M-フェニル-3-ヒドロキシ-4-イソキノリンアルデヒド
 M-ナフチル-3-ヒドロキシ-4-イソキノリンアルデヒド
 2-メチル-4,6-ジヒドロキシ-5-ビリミジナルデヒド
 2-フェニル-4,6-ジヒドロキシ-5-ビリミジナルデヒド
 2,4,6-トリヒドロキシ-5-ビリミジナルデヒド
 4-ヒドロキシ-3-キナルジナルデヒド
 6-クロロ-4-ヒドロキシ-3-キナルジナルデヒド
 6-メトキシ-4-ヒドロキシ-3-キナルジナルデヒド
 6-メチル-4-ヒドロキシクマリン-3-アルデヒド
 6-クロロ-4-ヒドロキシクマリン-3-アルデヒド
 5,7-ジメチル-6-クロロ-4-ヒドロキ

-キノリンアルデヒド
 7,8-ジクロロ-2,4-ジヒドロキシ-3-キノリンアルデヒド
 6-メチル-2,4-ジヒドロキシ-3-キノリンアルデヒド
 7-メチル-2,4-ジヒドロキシ-3-キノリンアルデヒド
 8-メチル-2,4-ジヒドロキシ-3-キノリンアルデヒド
 6-クロロ-8-メチル-2,4-ジヒドロキシ-3-キノリンアルデヒド
 2,4-ジヒドロキシ-3-アセチル-キノリン
 2,4-ジヒドロキシ-3-アセチル-6-メチル-キノリン
 2,4-ジヒドロキシ-3-アセチル-6-クロロ-キノリン
 3-ヒドロキシ-4-イソキノリンアルデヒド
 M-メチル-3-ヒドロキシ-4-イソキノリンアルデヒド

シクマリン-3-アルデヒド
 4-ヒドロキシシクマリン-3-アルデヒド
 1-フェニル-3-メチル-4-ホルミル-5-ヒドロキシ-ピラゾール
 1-フェニル-3-カルボキシ-4-ホルミル-5-ヒドロキシ-ピラゾール
 1-フェニル-3-ガルバモイル-4-ホルミル-5-ヒドロキシ-ピラゾール
 1-フェニル-3-メトキシカルボニル-4-ホルミル-5-ヒドロキシ-ピラゾール
 1-フェニル-3-エトキシカルボニル-4-ホルミル-5-ヒドロキシ-ピラゾール
 1-(2'-クロロフェニル)-3-メチル-4-ホルミル-5-ヒドロキシ-ピラゾール
 1-(4'-クロロフェニル)-3-メチル-4-ホルミル-5-ヒドロキシ-ピラゾール
 1-(2'-メチルフェニル)-3-メチル-4-ホルミル-5-ヒドロキシ-ピラゾール
 1-(4'-メチルフェニル)-3-メチル-4-ホルミル-5-ヒドロキシ-ピラゾール

アルデヒド又はケトンの代わりに相当するアルジミン、特にフェニルアルジミンを使用することも可能である。

次に挙げる化合物は、式Ⅴで表わされる相当するヒドラジドの製造のための、 α -ヒドロキシカルボン酸の例である。

- 5-ヒドロキシサリチル酸
- 6-ヒドロキシサリチル酸
- 5-カルボキシサリチル酸
- 4-トリフルオロメチルサリチル酸
- 5-(μ , μ , μ -トリクロロ- α -ヒドロキシエチル)-サリチル酸
- 4, 5-ジメチルサリチル酸
- 3, 6-ジヒドロキシサリチル酸
- 3-メチル-6-イソプロピルサリチル酸
- 3, 5-ジクロロサリチル酸
- 4-メチル-5-プロモ(又はクロロ)-6-ヒドロキシサリチル酸
- 3-プロモ(又はクロロ)-4-メチル-5-プロモ(又はクロロ)-6-ヒドロキシサリチル酸

わされる化合物と式Ⅴで表わされる化合物との縮合によるアゾメチンの製造と同時に、金属イオン放出化合物の存在下有機溶媒中、配位子の単離なしに、好ましくは単一容器工程で行われる。次に単一容器工程のための溶媒を記載する：メチルセロソルブ、氷酢酸、ジメチルホルムアミド、エチレングリコール及びカルビトール。更に式Ⅳ及びⅤで表わされる2つの化合物のうちの1つを、それら化合物同志の縮合前に金属イオンと予備配位結合させてもよい。

錯形成反応は高い温度、好ましくは50℃ないし使用する溶媒の沸点の間で行なう。

生成した金属錯体は前記溶媒に溶解し難いので、逕過で容易に分離し得る。存在する不純物はどれも洗浄で除去出来る。

新規染料は、高分子有機物質を着色するための細かく粉砕された形態で使用され得る価値ある顔料を構成する。高分子有機物質の例としてセルロースエーテル又はセルロースエステル例えばエチルセルロース、セルロースアセテート

チル酸

- 3, 5, 6-トリクロロサリチル酸
- 2-メチル-3-ヒドロキシ-4, 5-ピリジン-ジカルボン酸
- 8-オキシキノリン-7-カルボン酸
- 3-オキシキノリン-4-カルボン酸-6-フェニル
- 3-オキシキノリン-4-カルボン酸-6-クロリン
- 3-オキシキノリン-4-カルボン酸-6-フェニル-8-クロリン
- 3-オキシキノリン-4-カルボン酸-6, 8-ジクロリン
- 7-クロロ-4-ヒドロキシ-3-カルボキシ-クマリン。

2価の金属イオンを放出する化合物の好ましい例は、コバルト、ニッケル、亜鉛、特に銅の酢酸塩、ステアリン酸塩、塩化物、硫酸塩、硝酸塩又はリン酸塩である。

アゾメチンの錯体化(金属化)は、式Ⅳで表

及びセルロースブチレートなど、天然樹脂又は合成樹脂例えばアミノプラスト特に尿素-ホルムアルデヒド樹脂及びメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、フェノプラスト、ポリカーボネイト、ポリエステル、ポリアミド又はポリウレタン、ポリエチレン又はポリプロピレンの様なポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸エステルなど、ゴム、カゼイン、シリコーン及びシリコーン樹脂でそれらを単一又は混合で用いる。前記高分子化合物がプラスチック材料形態か溶融状であるか、紡糸液、ラツカー、塗布材料又は印刷インキ又はペースト状であるかは重要なことではない。適用目的に依るので新規顔料をトナーとしてか又は調製物の形で使用するのが有利である。調製物は純品顔料に加えて、更にアビエチン酸又はそれらのエステルなどの天然樹脂、エチルセルロース、セルロースアセトブチレート、高級脂肪酸のアルカリ土類金属塩、ステアリルアミン又はロジン

アミンなどの脂肪アミン、塩化ビニル／酢酸ビニル-コポリマー、ポリアクリロニトリル又はポリテルペン樹脂、又は水溶性染料例えばスルホン酸又はそれらのアルカリ土類金属塩染料である。

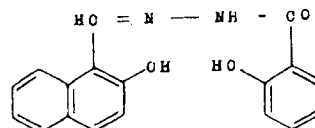
得られた染料は高い着色強度及び色調の純粋さ、並びに全般的に良好な堅牢性、特に光、天候及びマイグレーションに対する良好な堅牢性を特徴とする。

次に記す実施例で特に記載がある場合を除いて、「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を温度は℃を表わす。

A 配位子の製造

実施例 1

サリチル酸ヒドラジド 4.56 部及び 2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド 5.17 部を、氷酢酸 50 容量部中 2 時間 100℃ で攪拌する。この反応混合物を 80℃ で戸過し、戸過残渣を氷酢酸及びアルコールで充分洗浄し、引き続き乾燥する。こうして次式：

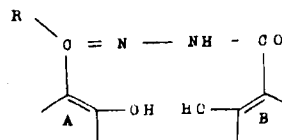


で表わされる化合物を緑黄色粉末状で 8.15 部（理論量の 89%）得る。

同様にして第 1 表に示す実施例 2, 3, 5, 7 におけるアゾメチンを合成した。

実施例 4, 6, 8 における配位子も、実施例 1 と同様にして、相当する N-フェニルアルジミンから製造する。

列挙した化学式成分は次式：



で表わされる化合物に関する。

第 1 表

実施例番号	RO=		収率
2			96%
3		同上	98%
4			98%
5		同上	86%
6		同上	73%

7			92%
8		同上	78%
9		同上	95%
10		同上	95%
11		同上	88%

B 金属錯体の製造

実施例 16

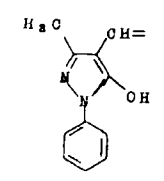
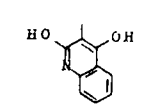
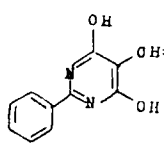
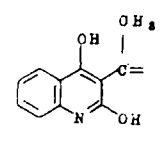
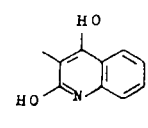
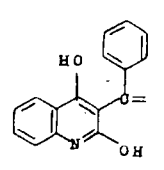
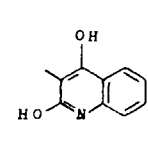
実施例 1 による配位子 1.53 部をメチルセロソルブ 50 容量部中で 100℃ で 3 時間 $\text{Cu}(\text{OH}_2\text{OO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.0 部と反応させる。得られた黄緑色金属錯体は熱いうちに溶解し、次にアルコールとアセトンで充分洗浄して引き続き乾燥する。こうして $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{CuN}_2\text{O}_8$ の組成を有する化合物 1.75 部 (理論量の 95%) を得、これは実施例 1 による配位子との 1 : 1 の Cu^{2+} -錯体に相当する。

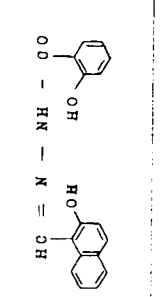
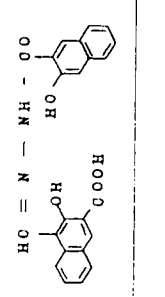
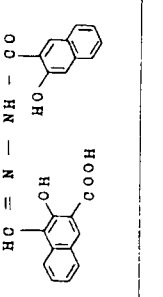
微量分析

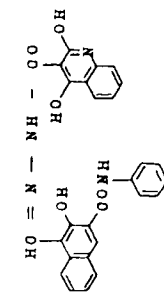
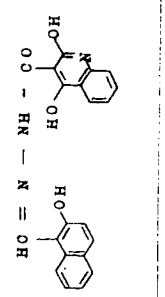
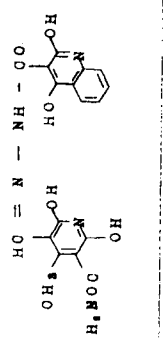
%	C	H	N	Cu
計算値	58.76	3.29	7.61	17.27
実験値	58.53	3.50	7.56	16.8

同様な方法に従つて、第 2 表に列挙した 1 : 1 Cu^{2+} -及び Ni^{2+} 錯体を合成し、これらはヒドラジド、アルデヒド又はアルジミン及び金属イオンから、実施例 16 による配位子の単離することなしに、直接製造出来る。

第 2 表

12			68%
13		同上	86%
14			74%
15			79%

実施例番号	配位子	M ²⁺	収率	ポリ塩化ビニルにおける色調
17		Ni^{2+}	93%	黄
18		Cu^{2+}	91%	黄緑
19		Ni^{2+}	71%	黄

20		Cu^{2+}	89%	黄
21		Cu^{2+}	92%	黄
22		Cu^{2+}	95%	黄緑

23		Cu ²⁺	97%	黄
24		Cu ²⁺	82%	黄緑
25		Ni ²⁺	65%	緑-ベージュ

26		Ni ²⁺	65%	黄緑
27		Cu ²⁺	92%	黄
28		Cu ²⁺	94%	黄緑

29		Cu ²⁺	86%	黄緑
30		Cu ²⁺	81%	黄
31		Cu ²⁺	91%	黄緑

32		Cu ²⁺	79%	黄緑
----	--	------------------	-----	----

実施例 3 3

2, 4 - ジヒドロキシキノリン - 3 - カルボン酸ヒドラジド 1. 1 0 部及び 3, 5 - ジクロロサリチルアルデヒド 0. 9 6 部をメチルセロソルブ 5 0 容量部中 4 時間 1 2 0 °C で $\text{Cu}(\text{OH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1. 0 部と反応させる。得られた黄緑色の金属錯体を 1 0 0 °C で濾過し、アルコールとアセトンで充分洗浄してから減圧下 8 0 °C で乾燥する。こうして実施例 2 3 におけるものと同一の組成を有する 1 : 1 の Cu^{2+} 錯体 2. 1 部 (理論量の 9 1 %) を得る。

実施例 3 4

構成成分との予備配位結合を伴う単一容器
工程

$\text{Cu}(\text{OH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4. 0 0 部及び 2 - ヒドロキシ - 1 - ナフトアルデヒド 3. 4 4 部をメチルセロソルブ 2 0 0 ml 中で 3 0 分間 7 0 °C で攪拌する。こうして生成した緑色の濁液を引き続きサリチル酸ヒドラジド 3. 0 4 部と反応させ、この反応混合物を 3 時間 1 0 0 °C に加熱する。この

反応混合物を 8 0 °C で濾過し、アルコールで充分洗浄して次いで乾燥する。こうして実施例 1 6 におけるものと同一の組成を有する 1 : 1 の Cu^{2+} 錯体を 4. 6 部 (理論量の 6 3 %) を得る。

同じ Cu^{2+} 錯体はヒドラジドを金属イオンと予備配位結合させても得られる。

特許出願人

チバ・カイギー アクチエンゲゼルシャフト

代理人

専 優 美

ほか 1 名

5. 添附書類の目録

- | | |
|----------------|-------|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 委任状及び訳文 | 各 1 通 |
| (3) 優先権証明書及び抄訳 | 各 1 通 |
| (4) 願 書 副 本 | 1 通 |

6. 前記以外の発明者及び代理人

(1) 発 明 者

住所 スイス国 1870 モンテイ モンテオロ 32

氏名 ロウレント ビュイテル

(2) 代 理 人

住所 東京都千代田区神田 駿河台 1 の 6

主婦の友ビル

氏名 (6861) 専 経 夫